

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

I. Yahagi

10/29/03

Q 78068

1 of 2

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年10月31日

出願番号

Application Number:

特願2002-317739

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-317739 ]

出願人

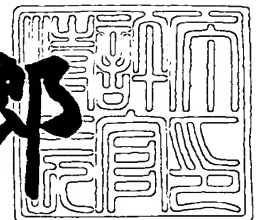
Applicant(s):

住友化学工業株式会社

2003年 5月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035645

【書類名】 特許願

【整理番号】 P155002

【提出日】 平成14年10月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03F 7/515

【発明者】

    【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

    【氏名】 矢作 公

【特許出願人】

    【識別番号】 000002093

    【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100093285

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 久保山 隆

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100113000

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中山 亨

    【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

    【識別番号】 100119471

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 榎本 雅之

    【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010238

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポジ型感光性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、光酸発生剤とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

【請求項 2】

基板上に請求項 1 記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、未露光部を熱により硬化させた後、露光部を現像することを特徴とする半導体用部材の製造方法。

【請求項 3】

基板上に請求項 1 記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、未露光部を熱により硬化させた後、露光部を現像することを特徴とするディスプレイ用部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポジ型感光性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

携帯電話、モバイルなどの携帯機器に搭載される半導体デバイスには、高速化、多機能化、小型化が求められている。そのためウェハー状態でチップをパッケージングするウェハーレベルパッケージが検討されている。

ウェハーレベルパッケージでは、チップとウェハーを半田バンプで接合しているが、デバイスの信頼性を確保するために、チップとウェハーの間にできるギャップをアンダーフィル剤で埋める必要がある。

アンダーフィル剤としては、エポキシ樹脂が適しているが、チップと基板との間にアンダーフィル剤を一つ一つ注入する必要があるため、プロセスが非常に煩雑で

あった。

そこで、ギャップに注入された感光性組成物以外は露光により可溶化して除去できるエポキシ樹脂を含有したポジ型感光性組成物の開発が求められている。

該ポジ型感光性組成物としては、例えば、エポキシ樹脂とアミン硬化剤とハロゲン化酸無水物とハロゲン化炭化水素溶媒とを含有してなる組成物が知られているが、ハロゲン化炭化水素溶媒を用いているため、廃液処理の際に脱ハロゲン化工程が必要となるという問題があった。(特許文献 1 参照)

【 0 0 0 3 】

【特許文献 1】

特開昭 4 8 - 1 5 0 5 9 号公報

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、ポジ型感光性組成物を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、ハロゲン化炭化水素溶媒を用いる必要がないエポキシ樹脂を含有したポジ型感光性組成物を見出すべく、鋭意検討を重ねた結果、1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、酸発生剤とを含有してなる組成物が、ポジ型感光性を示し、アンダーフィル剤として利用し得ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【 0 0 0 6 】

即ち、本発明は、1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、光酸発生剤とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物に係るものである。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

次に、本発明をさらに詳細に説明する。

本発明のポジ型感光性組成物は、1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有するエポ

キシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、酸発生剤とを含有してなる。

【 0 0 0 8 】

本発明で使用するエポキシ化合物とは、1分子中にエポキシ基を2個以上有するモノマーおよび1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂をいう。

1分子中にエポキシ基を2個以上有するモノマーとしては、例えば、ビスフェノールAグリシジルエーテル、ビスフェノールFグリシジルエーテル、ビスフェノールSグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタンなどが挙げられる。

1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

【 0 0 0 9 】

本発明で使用する硬化触媒、熱により硬化触媒を生成する化合物は、1分子中にエポキシ基を2個以上有するエポキシ化合物を重合してエポキシ樹脂を形成可能なものであれば特に限定されない。

硬化触媒としては、例えば、アミン化合物、有機ホスフィン化合物などが挙げられる。

アミン化合物としては、例えば、第三級アミン、第四級アンモニウム塩、イミダゾール類などが挙げられる。

第三級アミンとしては、例えば、トリブチルアミン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ（5,4,0）ウンデセン-7、トリアミルアミンなどが挙げられる。

第四級アンモニウム塩としては、例えば、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレートなどが挙げられる。

イミダゾール類としては、例えば、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどが挙げられる。

有機ホスフィン化合物としては、例えば、トリアルキルホスフィンおよびこれ

らのテトラフェニルボレート塩などが挙げられる。

トリアルキルホスフィンとしては、例えば、トリフェニルホスフィン、トリ-4-メチルフェニルホスフィン、トリ-4-メトキシフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリオクチルホスフィン、トリ-2-シアノエチルホスフィン、などが挙げられる。

【0010】

熱で硬化触媒を生成する化合物としては、例えば、熱カチオン硬化触媒、熱塩基発生剤などが挙げられる。

【0011】

熱カチオン硬化触媒としては、例えば、硼素、砒素、アンチモン、隣等のヨードニウム塩、スルフォニウム塩、ホスフェート塩などを挙げることができる。

具体的には、ロードシル2074、アデカオプトマ-SP-150、アデカオプトマ-SP-152、アデカオプトマ-SP-170、アデカオプトマ-SP-172、アデカオプトンCPシリーズなどが挙げられる。

【0012】

熱塩基発生剤としては、例えば、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(3-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(5-メチル-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾール、N-(4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニル)イミダゾールなどが挙げられる。

【0013】

エポキシ化合物と硬化触媒との配合割合は、特に限定されないが、通常、100:0、1~100:10であり、この割合で配合すると、80℃~250℃の各所定の温度で組成物のゲルタイムを1分~15分とすることができる。

【0014】

本発明で使用する光酸発生剤としては、電磁線で硬化触媒を失活させる物質を発生する化合物などが挙げられる。

ここで、電磁線とは、通常、紫外線、電子線、X線をいう。

光酸発生剤としては、例えば、トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタ

ンスルフォネート、ターシャリーブチルカルボニルメチルーテトラヒドロチオフェニウム トリフルオロメタンスルフォネート、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、カンファースルホン酸コハク酸エステル、などが挙げられる。

光酸発生剤は、硬化触媒に対して 1 当量～ 1 0 当量添加することが好ましく、1 当量～ 5 当量添加することがより好ましい。

光酸発生剤が 1 当量未満では硬化触媒の失活が十分でない傾向があり、1 0 当量を超えると添加量に見合った硬化触媒の失活の効果が得られない傾向がある。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて、公知のエポキシ樹脂硬化剤を添加してもよい。

該エポキシ樹脂硬化剤として、例えば、フェノールノボラック等の多価フェノール類、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルフォン等のアミン系硬化剤、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の酸無水物硬化剤、またはこれらの混合物などが挙げられる。中でも、低吸水性の観点からフェノールノボラック等の多価フェノール類が好ましく使用される。

エポキシ樹脂硬化剤の配合割合は、特に限定されないが、プロセス上最適な粘度になるように配合することが好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

本発明のポジ型感光性組成物は、1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、光酸発生剤とを任意の順番に混合することにより調製することができる。

硬化触媒または熱により当該硬化触媒を生成する化合物と光酸発生剤とを混合する場合には、少量の溶媒を添加してもよく、該溶媒としては、例えば、アセトン、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトンなどの非ハロゲン系溶媒が挙げられる。

#### 【 0 0 1 7 】

次に、本発明のポジ型感光性組成物を用いて半導体用部材またはディスプレイ



用部材を製造する方法について説明する。

まず、基板上に、本発明のポジ型感光性組成物を全面または部分的に塗布する。塗布方法としては、例えば、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、スピンコーターなどの方法が挙げられる。

塗布後、必要に応じて乾燥し、露光装置を用いて露光する。露光装置としては、例えば、プロキシミティ露光機などが挙げられる。

大面積の露光を行う場合には、基板上に感光性組成物を塗布した後に、移動させながら露光を行うことによって、小さな露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。露光に使用される光線としては、例えば、紫外線などが挙げられる。

露光により、露光された部分の硬化触媒が、光酸発生剤（電磁線により硬化触媒を失活させる物質を生成する化合物）によって失活する。

露光後、基板を熱処理して未露光部のポジ型感光性組成物を硬化させた後、現像を行う。

熱処理は、光酸発生剤の分解温度以下で行うことが好ましい。光酸発生剤の分解温度以上で熱処理すると未露光部も硬化しない傾向がある。

現像は、通常、浸漬法、スプレー法、ブラシ法などで行う。

現像液としては、未硬化の感光性組成物を溶解し得るものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。

#### 【 0 0 1 8 】

このようにして、未露光部にポジ型感光性組成物の硬化物を形成することにより、半導体用部材またはディスプレイ用部材を製造することができる。

本発明のポジ型感光性組成物は、ウェハーレベルパッケージにおいては、チップとウェハーの間にできるギャップに入った組成物は露光されず、熱処理により硬化されるので、ギャップを埋めるアンダーフィル剤として好適に使用することができる。

#### 【 0 0 1 9 】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明が実施例により限定されるものではないことは言うまでもない。

# 【 0 0 2 0 】

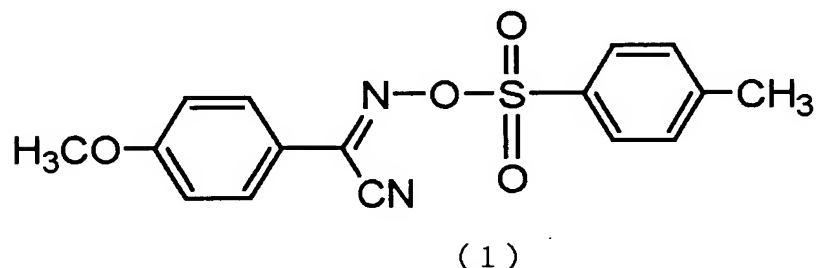
## 実施例 1

ビスフェノールAジグリシジルエーテル（東都化成製）1. 3 4 g、ノボラック樹脂（フェノール当量106）0. 3 3 g、4-クロロ-2-ニトロベンジルオキシカルボニルイミダゾール0. 0 1 3 4 g、光酸発生剤（1）0. 0 3 9 gをアセトンに溶解して均一なレジスト溶液を調製し、減圧下で濃縮して粘調なレジスト組成物を得た。

シリコンウェハーを約1センチメートル四方の小片に切り出し、この小片の隅をエポキシ接着剤で硝子基板に接着して約10  $\mu$ mのギャップを持つ評価用サンプルを作製した。

得られたレジスト組成物を評価用サンプルのシリコンウェハー小片の周囲に塗り、150℃で30秒間ホットプレートで加熱してギャップの中に浸透させた。

プロキシミティ露光機（大日本スクリーン製、MAP-1300）で全面を露光した。照射露光量は、1000 mJ/cm<sup>2</sup>であった。露光後、150℃で3分ベークし、アセトンで露光部を洗い流した。残ったギャップ内のエポキシ組成物を完全硬化させるため、150℃で30分ベークした。



# 【 0 0 2 1 】

## 【発明の効果】

本発明によれば、ポジ型感光性を示し、アンダーフィル剤として利用し得るポジ型感光性組成物を提供することが可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

ポジ型感光性組成物を提供する。

【解決手段】

〔1〕 1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有するエポキシ化合物と、硬化触媒または熱により該硬化触媒を生成する化合物と、光酸発生剤とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性組成物。

〔2〕 基板上に請求項 1 記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、未露光部を熱により硬化させた後、露光部を現像することを特徴とする半導体用部材の製造方法。

〔3〕 基板上に請求項 1 記載のポジ型感光性組成物を塗布して露光し、未露光部を熱により硬化させた後、露光部を現像することを特徴とするディスプレイ用部材の製造方法。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友化学工業株式会社